

DERWENT-ACC-NO: 1968-47790P

DERWENT-WEEK: 196801

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Metal surfaces are protected against corrosion and given an improved paint-adherent surface by the treatment described. The cleaned sheet steel is immersed in

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 1291595 A	000	N/A		N/A

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1291595A

BASIC-ABSTRACT:

Metal surfaces are protected against corrosion and given an improved paint-adherent surface by the treatment described. The cleaned sheet steel is immersed in a solution of partially hydrolysed polyvinyl acetate, phosphoric acid and chromic acid and then electroplated. Numerous other water-soluble polymers such as polymethylol phenol or poly(meth)acrylic acid may be used in place of the polyvinyl acetate.

DERWENT-CLASS: A00

51

Int. Cl.:

C 23 b

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 48 a - 11/00

10

11

21

22

44

# Auslegeschrift 1 291 595

Aktenzeichen: P 12 91 595.6-45 (Y 468)

Anmeldetag: 23. Januar 1961

Auslegetag: 27. März 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 23. Januar 1960

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 2182

54

Bezeichnung: Verfahren zur kathodischen Oberflächenbehandlung von Metallgegenständen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Yawata Iron & Steel Co. Ltd., Tokio

Vertreter: Zumstein, Dr. F.; Assmann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. E.;  
Koenigsberger, Dr. R.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Watanabe, Seichi; Ayusawa, Saburo; Tokio; Tanaka, Tadashi, Saitama;  
Komata, Kiyoshi, Tokio (Japan)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US-PS 2 733 199

Ref. im Chemischen Zentralblatt,  
1957, S. 12600

DT 1 291 595

© 3.69 909 513/1887

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kathodischen Oberflächenbehandlung von Metallgegenständen, insbesondere auf Eisen und Stahl. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die elektrolytische Behandlung 0,2 Sekunden lang oder mehr in einem Bad mit einem Gehalt an wasserlöslichen organischen Hochpolymeren neben 3- und 6wertigen Chromverbindungen oder oxydierend wirkenden anorganischen Verbindungen oder solchen anorganischen Verbindungen, die mit den Hochpolymeren zu reagieren vermögen, und einer anorganischen oder organischen Säure bei einem pH-Wert der Lösung von 0,5 bis 7,0 durchgeführt und der erzeugte Überzug anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 300°C getrocknet wird. Bei diesem Behandlungsverfahren liegt die Stromdichte im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 10 bzw. bei 15 A/dm<sup>2</sup>, und die Behandlungszeit beträgt 0,2 Sekunden oder mehr, wobei sie von der Stromdichte abhängt.

Es wurden bisher eine Reihe von Metalloberflächenbehandlungsverfahren vorgeschlagen, die sich eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit sowie des Haftvermögens für Oberflächenüberzüge, beispielsweise für Farbanstriche, zum Ziel gesetzt haben. So ist es bekannt, Metalloberflächen mit einer Phosphatlösung, z. B. einer Eisen-, Zink-, Mangan- oder Calciumphosphatlösung zu behandeln. Es wurde auch schon versucht, in eine Phosphat- oder Chromatlösung eintauchende Metallgegenstände einer Wechsel- oder Gleichstrombehandlung zu unterziehen. Bei diesen bekannten Verfahren wurden jedoch im Hinblick auf die gleichzeitige Erzielung von Korrosionsbeständigkeit, Haftvermögen für Überzüge und Verarbeitbarkeit nur wenig befriedigende Ergebnisse erzielt. Beispielsweise läßt sich die Korrosionsbeständigkeit von Metalloberflächen durch Aufbringung eines dicken Oberflächenfilmes wesentlich verbessern, dafür muß jedoch der Nachteil in Kauf genommen werden, daß sich die behandelten Werkstücke nur schlecht verarbeiten lassen und für die Aufbringung von Farbüberzügen ungeeignet sind.

Diese Nachteile werden nun durch das Verfahren nach der Erfindung in überraschender Weise überwunden. Die erfindungsgemäß behandelten Metallgegenstände, insbesondere aus Eisen und Stahl, besitzen eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit und ein gutes Haftvermögen für Farbüberzüge. Außerdem zeichnen sie sich durch eine gute Verarbeitbarkeit aus.

Wie bereits erwähnt, besteht das verwendete Behandlungsbad im wesentlichen aus drei Bestandteilen, und zwar aus wasserlöslichen organischen Hochpolymeren, 3- und 6wertigen Chromverbindungen oder oxydierend wirkenden anorganischen Verbindungen oder solchen anorganischen Verbindungen, die mit den Hochpolymeren zu reagieren vermögen, und einer anorganischen oder organischen Säure. Von den wasserlöslichen organischen Hochpolymeren seien Polyhydroxyhochpolymere, wie teilweise hydrolysierte Polyvinylacetate, Polyvinylalkohol-Maleinsäure-Copolymere, Polyäthylenoxyde, Polymethylolharnstoffe oder Melamine sowie deren Derivate und Polymethylolphenole, Polycarboxypolymere, wie Polyalkylvinyläther-Maleinsäure-Copolymere sowie deren Derivate, Polymaleinsäure-Äthylen-Copolymere und deren Derivate, Polymaleinsäure-Vinylacetat-Copolymere sowie deren Derivate und Polyacrylsäuren oder Methacrylsäuren und ihre Copolymerisate und Deri-

vate, wasserlösliche Polysulfonsäuren von organischen Hochpolymeren und andere wasserlösliche natürliche Hochpolymere sowie deren Derivate, beispielsweise teilweise mit niederen Alkoholen verätherte Cellulosen, erwähnt.

Als oxydierend wirkende anorganische Verbindungen oder anorganische Verbindungen, die mit den Hochpolymeren zu reagieren vermögen, werden beispielsweise Salpetersäure, Permanganate, Perborate, Persulfate, in Wasser teilweise lösliche Metallperoxyde, wasserlösliche Phosphate, Borate, Kupfersulfat, Eisen(III)-chlorid, Silbernitrat, Zirkonnitrat, Titanilsulfat u. dgl. verwendet.

Als anorganische Säuren kommen beispielsweise Salpetersäure, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure, und als organische Säuren Essigsäure, Zitronensäure, Oxalsäure od. dgl. sowie die Derivate dieser Säuren in Betracht.

Vorzugsweise besteht das verwendete Behandlungsbad aus einer Lösung mit einem Gehalt an Polyvinylacetat, einer 3- oder 6wertigen Chromverbindung und Phosphorsäure. In zweckmäßiger Weise wird auch eine Lösung mit einem Gehalt an Polyhydroxy-, Polycarboxyhochpolymeren oder Polysulfonsäuren von Hochpolymeren verwendet. Schließlich haben sich Lösungen mit einem Gehalt an Polycarboxy- oder Polysulfonsäurehochpolymeren, denen zusätzlich Polyhydroxyverbindungen oder Polyamine zugegeben werden, als besonders geeignet erwiesen.

Die Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung erfolgt auf die Weise, daß beispielsweise ein gereinigter eisenhaltiger Metallgegenstand als Kathode in einem Behandlungsbad, das aus einer wäßrigen Lösung aus einem teilweise hydrolysierten Polyvinylacetat, Natriumbichromat und Phosphorsäure besteht, bei Raumtemperatur einer Gleichstromelektrolyse unterzogen und nach der Entnahme aus dem Bad durch Erwärmen getrocknet wird. Ein auf diese Weise behandelter Metallgegenstand erwies sich bei einem durch den Japanese Industrial Standard (J.I.S.) vorgeschriebenen Salzwassersprühtest als sehr korrosionsbeständig. Es ergab sich nämlich, daß erst nach 50 bis 100 Stunden eine Rostentwicklung auftrat, während demgegenüber unter gleichen Testbedingungen ein nicht behandelter Metallgegenstand nach wenigen Minuten die ersten Rostflecken zeigte. Ein nach einem dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren durch Eintauchen behandelter Metallgegenstand der gleichen Zusammensetzung fing unter denselben Testbedingungen nach 4 bis 5 Stunden zu rosten an.

Als weiterer durch die vorliegende Erfindung gegebener bedeutender Vorteil ist die Tatsache zu werten, daß das kathodische Oberflächenbehandlungsverfahren nach der Erfindung im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren in einer Stufe erfolgt.

Im allgemeinen besitzt die wäßrige Badlösung, die gefärbt, farblos oder transparent sein kann, eine Viskosität von 1 bis 1000 cP. Die einzuhaltenden Verfahrensbedingungen hängen im wesentlichen von dem verwendeten Hochpolymeren ab. Während bei der Verwendung von Polyhydroxyhochpolymeren, z. B. von teilweise hydrolysiertem Polyvinylacetat, durch Vernetzung, Verätherung, Äthylenbindung oder Chelatbildung ein einheitlicher und fest anhaftender Film auf der Metalloberfläche abgeschieden wird, weist der bei Verwendung von Polycarboxy- und Polysulfonsäuren erhaltene Oberflächenfilm eine be-

trächtliche Menge an freien Carboxyl- oder Sulfo-  
gruppen auf, was gelegentlich von Nachteil ist.  
Werden jedoch in diesem Falle dem Elektrolyten  
Hilfsstoffe zugegeben, die mit den unter Umständen  
störenden freien Säuregruppen reagieren, beispiels-  
weise wasserlösliche Polyhydroxylverbindungen oder  
Polyamine, dann besitzen auch die auf diese Weise  
hergestellten Filme ausgezeichnete Eigenschaften. Als  
organische Verbindungen, die bei der Verwendung von  
Polycarboxylpolymeren oder einer organischen hoch-  
polymeren Polysulfonsäure als Hilfsstoffe eingesetzt  
werden können, seien Polyalkohole, wie Glycerin,  
Sorbit u. dgl., Glykole, Polyhydroxylhochpolymere  
und natürliche Hochpolymere, sowie Polyamine  
erwähnt. Der Zusatz von Hilfsstoffen kann auch bei  
Verwendung von Polyhydroxypolymeren unter Um-  
ständen zur Verbesserung der Eigenschaften des  
Überzuges in Erwägung gezogen werden.

Die organischen Hochpolymeren werden zusammen  
mit eventuell eingesetzten Hilfsstoffen je nach ihren  
Eigenviskositäten in Mengen von 1 bis 25% in dem  
Behandlungsbad verwendet. Die Konzentration der  
wasserlöslichen anorganischen Verbindung liegt nor-  
malerweise im Bereich von 0,01 bis 20%. Bei Ver-  
wendung von Chromsäure oder Natriumbichromat  
steigt die Korrosionsbeständigkeit logarithmisch mit  
den verwendeten Mengen an. Die den dritten Bestand-  
teil des erfindungsgemäßen Behandlungsbades aus-  
machenden Säuren bzw. deren Derivate werden in  
Mengen von 0,01 bis 20% verwendet. Man kann auch  
so verfahren, daß als zur Einstellung eines pH-Wertes  
von 0,5 bis 7,0 erforderliche Säure eine der erforder-  
lichen oxydierend wirkenden anorganischen Verbin-  
dungen beispielsweise Salpetersäure, eingesetzt wird,  
so daß das Bad unter Umständen nur aus zwei Be-  
standteilen besteht.

Es hat sich herausgestellt, daß die Korrosions-  
beständigkeit oder die Verarbeitbarkeit von erfindungs-  
gemäß behandelten Metallgegenständen sich ange-  
nähert parabolisch mit der Stromdichte und annähernd  
logarithmisch mit der Elektrolysebehandlungszeit  
ändert. Diese Gesetzmäßigkeiten hängen jedoch in  
gewissem Ausmaße von den Zusammensetzungen der  
jeweils verwendeten Badlösung ab. Je nach der  
gewünschten Eigenschaft des erzeugten Films sowie im  
Hinblick auf wirtschaftliche Erwägungen kann die  
Stromdichte innerhalb eines Bereiches von 0,5 bis 10  
bzw. bei 15 A/dm<sup>2</sup> und die Elektrolysezeit bei 0,2 Se-  
kunden oder mehr einreguliert werden.

Der zu behandelnde Metallgegenstand kann zunächst  
anodisch vorbehandelt werden.

Das erfindungsgemäße kathodische Oberflächen-  
behandlungsverfahren kann außer auf eisenhaltige  
Gegenstände mit Vorteil auch auf Werkstücke aus  
Zinn, Zink, Aluminium und Magnesium oder auf  
mit derartigen Metallen plattierte Oberflächen ange-  
wendet werden. Beispielsweise kann nach dem erfin-  
dungsgemäßen Verfahren die Korrosionsbeständigkeit  
von plattierten oder galvanisierten Stahlblechen ver-  
bessert werden.

Die Werkstücke werden nach der Behandlung in  
dem Bad bei einer Temperatur von 100 bis 300°C  
getrocknet. Die Dauer dieser Trocknung, die vorzugs-  
weise in einem elektrischen Ofen, einem Infrarot-  
trocknungs-Ofen oder einem Heißluft-Ofen vorgenom-  
men wird, beträgt einige Sekunden bis etwa 30 Minuten.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläu-  
terung der Erfindung:

## Beispiel 1

## Wäßrige Lösung

Teilweise hydrolysiertes Polyvinyl-	
acetat .....	50 g/l
Phosphorsäure .....	10 g/l
Chromsäure .....	30 g/l

Ein gründlich gereinigtes Stahlblech wird als Ka-  
thode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur  
von 20°C mit einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup> während  
einer Zeitspanne von 1 Sekunde behandelt und  
anschließend bei einer Temperatur von 150°C während  
einer Zeitspanne von 5 Minuten getrocknet.

## Beispiel 2

## Wäßrige Lösung

Teilweise hydrolysiertes Polyvinyl-	
acetat .....	40 g/l
Chromsäure .....	50 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der  
Behandlungslösung bei einer Temperatur von 30°C  
mit einer Stromdichte von 5 A/dm<sup>2</sup> während einer  
Zeitspanne von 2 Sekunden behandelt und an-  
schließend 10 Sekunden lang bei einer Temperatur von  
300°C getrocknet.

## Beispiel 3

## Wäßrige Lösung

Teilweise hydrolysiertes Polyvinyl-	
acetat .....	60 g/l
Natriumbichromat .....	120 g/l
Borsäure .....	0,5 g/l
Phosphorsäure .....	10 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der  
Behandlungslösung bei einer Temperatur von 30°C  
1 Sekunde lang mit einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup>  
behandelt und anschließend 5 Minuten lang bei einer  
Temperatur von 150°C getrocknet.

## Beispiel 4

## Wäßrige Lösung

Polyäthylen-Maleinsäure-Copolymeri-	
sat, 3% .....	20 g/l
Teilweise hydrolysiertes Polyvinyl-	
acetat, 5% .....	17 g/l
Phosphorsäure, 85% .....	11 g/l
Natriumbichromat .....	25 g/l
Kaliumpermanganat .....	3,3 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in  
der Behandlungslösung bei einer Temperatur von  
30°C 5 Sekunden lang mit einer Stromdichte von  
2,8 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und anschließend 20 Sekun-  
den lang bei einer Temperatur von 180°C getrocknet.

## Beispiel 5

## Wäßrige Lösung

Polyäthylenoxyd, 5% .....	40 g/l
Polyvinylmethyläther-Maleinsäure-	
Copolymerisat, 5% .....	10 g/l
Phosphorsäure, 85% .....	6,8 g/l
Chromsäure .....	16 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der  
Behandlungslösung bei einer Temperatur von 25°C  
2 Sekunden lang mit einer Stromdichte von 3 A/dm<sup>2</sup>

elektrolysiert und anschließend 20 Sekunden lang bei einer Temperatur von 200°C getrocknet.

#### Beispiel 6

##### Wäßrige Lösung

Teilweise hydrolysiertes Polyvinyl-  
vinylacetat ..... 50 g/l  
Chromsäure ..... 5 g/l  
Phosphorsäure ..... 10 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 40°C 30 Sekunden lang mit einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und anschließend 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 150°C getrocknet.

#### Beispiel 7

##### Wäßrige Lösung

Polyvinylmethyläther-Maleinsäure-  
Copolymerisat, 6% ..... 50 g/l  
Teilweise hydrolysiertes Polyvinyl-  
acetat, 5% ..... 8,3 g/l  
Phosphorsäure, 85% ..... 5,7 g/l  
Chromsäure ..... 10 g/l

Ein Stahlblech wird als Kathode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 30°C 5 Sekunden lang mit einem Gleichstrom von 2,5 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und anschließend 30 Sekunden lang bei einer Temperatur von 150°C getrocknet.

#### Beispiel 8

##### Wäßrige Lösung

Teilweise hydrolysiertes Polyvinyl-  
acetat ..... 50 g/l  
Chromsäure ..... 30 g/l  
Kaliumpermanganat ..... 5 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 20°C 3 Sekunden lang mit einer Stromdichte von 3,5 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und anschließend 5 Minuten lang bei einer Temperatur von 150°C getrocknet.

#### Beispiel 9

##### Wäßrige Lösung

Polyäthylen-Maleinsäure-Copolymeri-  
sat, 3% ..... 20 g/l  
Polymethylolharnstoffmethyläther,  
50% ..... 167 g/l  
Chromsäure ..... 133 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 15°C 10 Sekunden lang mit einer Stromdichte von 1,5 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und anschließend 3 Minuten lang bei 180°C getrocknet.

#### Beispiel 10

##### Wäßrige Lösung

Polyvinylacetat-Maleinsäure-Copoly-  
merisat, 10% ..... 88 g/l  
Polymethylol-Melamin-Methyläther,  
50% ..... 59 g/l  
Borsäure ..... 5,9 g/l  
Chromsäure ..... 17,7 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 20°C 2 Sekunden lang mit einer Stromdichte von 3,5 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und anschließend 5 Minuten lang bei einer Temperatur von 160°C getrocknet.

#### Beispiel 11

##### Wäßrige Lösung

Teilweise hydrolysiertes Polyvinyl-  
acetat ..... 50 g/l  
Phosphorsäure ..... 1 g/l  
Ammoniumbichromat ..... 50 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 20°C 2 Sekunden lang mit einer Stromdichte von 4,2 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und anschließend 4 Minuten lang bei 160°C getrocknet.

Es werden Vergleichsversuche durchgeführt, bei welchen nach der Erfindung behandelte Stahlbleche, nicht elektrolytisch behandelte Stahlbleche und nicht behandelte Bleche mit Salzwasser besprüht werden. Dabei werden folgende Ergebnisse erhalten:

##### Salzwasser- sprühversuch <sup>1)</sup>

Beispiel 1 ..... 50 Stunden  
Beispiel 2 ..... 80 Stunden  
Beispiel 3 ..... 100 Stunden  
Beispiel 4 ..... 50 Stunden  
Beispiel 9 ..... 50 Stunden  
Nicht behandelt ..... 5 bis 10 Minuten  
Nicht elektrolytisch behandelt ..... 2 bis 10 Stunden

<sup>1)</sup> Ausgeführt nach Japanese Industrial Standard (J.I.S.) Z-2371. Jeder Wert gibt die Zeitspanne bis zum Auftreten eines roten Rostes an.

Nachstehend sind die Ergebnisse von Haftungstests aufgeführt, die an Überzügen der nach den vorhergehenden Beispielen behandelten Stahlbleche nach der Schrägschneidemethode ermittelt werden:

Beispiel Nr.	Melamin- Alkyd- Überzug, weiß <sup>1)</sup>	Lack- überzug, weiß <sup>2)</sup>	Ölfarbe, weiß <sup>3)</sup>
1	100/100	100/100	100/100
2	100/100	100/100	100/100
3	100/100	95/100	100/100
4	100/100	98/100	100/100
7	100/100	98/100	100/100
9	100/100	100/100	100/100
Nicht behandelt	70/100	60/100	85/100
Nicht elektrolytisch behandelt	100/100	95/100	100/100

<sup>1)</sup> Handelsüblicher Überzug, Einbrenntemperatur 120°C, 20 Minuten.

<sup>2)</sup> Handelsüblicher Überzug, Trocknung bei Raumtemperatur während einer Zeitspanne von 48 Stunden vor der Untersuchung.

<sup>3)</sup> Handelsübliche Ölfarbe, Zinkweiß-A-Klasse, Trocknung während einer Zeitspanne von 72 Stunden vor der Untersuchung.

#### Beispiel 12

##### Wäßrige Lösung

Polyvinylmethyläther-Maleinsäure-  
Copolymerisat, 5% ..... 8,3 g/l  
Aluminiumbichromat ..... 3,3 g/l  
saures Zinkphosphat ..... 1,7 g/l

Ein elektrolytisch gereinigtes, galvanisch mit Zink überzogenes Stahlblech wird als Kathode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 80°C 0,2 Sekunden lang mit einer Stromdichte von 0,5 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert, anschließend aus der Behandlungslösung entfernt und mittels heißer Luft (300°C) 10 Sekunden lang getrocknet.

Das auf diese Weise behandelte galvanisierte Stahlblech besitzt beim Salzwassersprühversuch eine Widerstandsfähigkeit gegenüber weißem Rost von 200 Stunden. Ferner weist die Oberfläche auch nach einer Bearbeitung keine Sprünge auf und besitzt ein erhöhtes Haftungsvermögen für Farbe.

#### Beispiel 13

##### Wäßrige Lösung

Polyäthylen-Maleinsäure-Copolymerisat .....	300 g/l
Chrombichromat .....	200 g/l
Phosphorsäure .....	10 g/l

Ein entfettetes und gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 55°C 0,5 Sekunden lang mit einer Stromdichte von 15 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert und anschließend aus der Behandlungslösung entfernt; die noch anhaftende Lösung wird mittels eines Walzenpaares aus synthetischem Kautschuk abgequetscht, worauf das Blech 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 150°C getrocknet wird.

#### Beispiel 14

##### Wäßrige Lösung

Teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat .....	50 g/l
Phosphorsäure .....	10 g/l
Chromsäure .....	30 g/l
Nichtionisches oberflächenaktives Mittel .....	1 g/l

Ein gereinigtes Stahlblech wird als Anode in der Behandlungslösung bei einer Temperatur von 20°C mit einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> während eines Zeitraums von einer Sekunde elektrolysiert, dann als Kathode in derselben Lösung mit einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup> während eines Zeitraums von einer Sekunde elektrolysiert, danach daraus herausgezogen und schließlich bei einer Temperatur von 180°C während eines Zeitraums von 3 Minuten getrocknet.

Die Behandlungslösung wird aus einer wäßrigen 50%igen Polyäthylen-Maleinsäure-Copolymerisatlösung,

der ein Drittel des Gewichtes an Eisenoxypigment als Farbpigment und anschließend Chrombichromat und Phosphorsäure zugesetzt wird, hergestellt.

Diese gefärbte Behandlungslösung ist viskos und in hohem Maße thixotrop. Ein gereinigtes Stahlblech wird als Kathode in dieser Lösung 1 Sekunde lang mit einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert, worauf die noch anhaftende Lösung mittels Walzen abgequetscht wird. Dann wird das Blech 45 Sekunden lang bei einer Temperatur von 300°C getrocknet. Das Schichtgewicht des gefärbten Überzugs beträgt etwa 90 mg/dm<sup>2</sup>. Dieser Farbüberzug ist witterungsbeständig und besitzt ein schönes Aussehen.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur kathodischen Oberflächenbehandlung von Metallgegenständen, insbesondere aus Eisen und Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytische Behandlung 0,2 Sekunden lang oder mehr in einem Bad mit einem Gehalt an wasserlöslichen organischen Hochpolymeren neben 3- und 6wertigen Chromverbindungen oder oxydierend wirkenden anorganischen Verbindungen oder solchen anorganischen Verbindungen, die mit den Hochpolymeren zu reagieren vermögen, und einer anorganischen oder organischen Säure bei einem pH-Wert der Lösung von 0,5 bis 7,0 durchgeführt und der erzeugte Überzug anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 300°C getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytische Behandlung bei einer Stromdichte von 0,5 bis 10 bzw. bei 15 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung mit einem Gehalt an Polyvinylacetat, einer 3- oder 6wertigen Chromverbindung und Phosphorsäure verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung mit einem Gehalt an Polyhydroxy-, Polycarboxy-Hochpolymeren oder Polysulfonsäuren von Hochpolymeren verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungen mit einem Gehalt an Polycarboxy- oder Polysulfonsäurehochpolymeren zusätzlich Polyhydroxyverbindungen oder Polyamine zugegeben werden.